

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



This is to certify that the annexed is a true copy of the following
application as filed with this Office.

Date of Application: March 17, 2000

Application Number: Patent Application No. 2000-077290

Applicant(s): HONDA GIKEN KOGYO KABUSHIKI KAISHA

February 2, 2001

Commissioner,
Patent Office

Kozo Oikawa

Certificate No. 2001-3002786

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2000年 3月17日

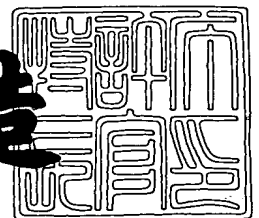
出 願 番 号
Application Number: 特願2000-077290

出 願 人
Applicant (s): 本田技研工業株式会社

2001年 2月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3002786

【書類名】 特許願

【整理番号】 H100040601

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/00

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会社本田技術研
 究所内

 【氏名】 島田 毅昭

【特許出願人】

 【識別番号】 000005326

 【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

 【代表者】 吉野 浩行

【代理人】

 【識別番号】 100071870

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 落合 健

【選任した代理人】

 【識別番号】 100097618

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 仁木 一明

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003001

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池運転システムにおける水素貯蔵合金再生装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルコール、ガソリン等の原料から水素を生成する改質器（3）と、その改質器（3）により生成された水素を吸蔵し、且つ放出することが可能な水素貯蔵合金（MH2，MH3）を備えた水素貯蔵器（51，61）と、その水素貯蔵器（51，61）から放出された水素を供給される燃料電池（2）とを備えた燃料電池運転システムにおいて、前記水素貯蔵合金（MH2，MH3）が不純物の付着により劣化したことを検知する劣化検知手段（52，64）と、前記水素貯蔵器（51，61）の残存水素吸蔵量が前記水素貯蔵合金（MH2，MH3）の再生処理に必要な量に達したことを検知する残量検知手段（52，65）と、前記劣化検知手段（52，64）および残量検知手段（52，65）の両検知信号に基づいて、放出水素により前記不純物を除去すべく、前記水素貯蔵合金（MH2，MH3）を加熱する加熱手段（56，70）とを有することを特徴とする、燃料電池運転システムにおける水素貯蔵合金再生装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は燃料電池運転システム、特に、アルコール、ガソリン等の原料から水素を生成する改質器と、その改質器により生成された水素を吸蔵し、且つ放出することが可能な水素貯蔵合金を備えた水素貯蔵器と、その水素貯蔵器から放出された水素を供給される燃料電池とを備えた燃料電池運転システムにおける水素貯蔵合金再生装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

改質器により生成された改質ガスには、主成分である水素の外に、CO，CO₂，O₂等の不純物が含まれており、その不純物が水素貯蔵合金に付着すると、その合金が劣化して水素吸蔵量および水素吸蔵速度が低下する。

【0003】

これを回避する手段として従来は、Pd, Ni等のメッキ処理を施された水素貯蔵合金を用いる、といったことが採用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながらメッキ処理を施された水素貯蔵合金の場合、無処理のものに比べると水素吸蔵量は高いが経時的に水素吸蔵量は減少し、したがって前記不純物による劣化回避手段としては不十分である。また粉末状水素貯蔵合金に対してメッキ処理を行う場合、作業が極めて煩雑になる、といった問題もある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、水素貯蔵合金が不純物の付着により劣化した場合、その不純物を除去して再生し得るようにした、前記水素貯蔵合金再生装置を提供することを目的とする。

【0006】

前記目的を達成するため本発明によれば、アルコール、ガソリン等の原料から水素を生成する改質器と、その改質器により生成された水素を吸蔵し、且つ放出することが可能な水素貯蔵合金を備えた水素貯蔵器と、その水素貯蔵器から放出された水素を供給される燃料電池とを備えた燃料電池運転システムにおいて、前記水素貯蔵合金が不純物の付着により劣化したことを検知する劣化検知手段と、前記水素貯蔵器の残存水素吸蔵量が前記水素貯蔵合金の再生処理に必要な量に達したことを検知する残量検知手段と、前記劣化検知手段および残量検知手段の両検知信号に基づいて、放出水素により前記不純物を除去すべく、前記水素貯蔵合金を加熱する加熱手段とを有する、燃料電池運転システムにおける水素貯蔵合金再生装置が提供される。

【0007】

前記のように構成すると、水素貯蔵合金からの放出水素、つまり水素原子は高活性であるから、その高活性水素原子と不純物であるCO, CO₂, O₂等とを反応させてCH₄, H₂O等を生成させ、これにより水素貯蔵合金から不純物を除去してその再生を行うことができる。この再生処理を繰返し行うことによって

水素貯蔵合金の延命を図ることが可能である。

【0008】

また装置面において、水素貯蔵合金が劣化すると、例えばそれに水素を吸蔵させる際に特有の流量変化が生じるので、劣化検知手段としては水素貯蔵器への供給水素量を測定する既存の流量計を、また残量検知手段としては水素貯蔵器からの放出水素量を測定する既存の流量計を、さらに加熱手段としては水素貯蔵器からの水素放出のために必要な既存の加熱手段をそれぞれ用いることができるので、装置を安価に構成することが可能である。

【0009】

【発明の実施の形態】

〔実施例1〕

I. 燃料電池運転システム

図1に示す燃料電池運転システム1は、燃料電池2を電源とする電気自動車に搭載される。

【0010】

そのシステム1において、改質器3は、アルコール、ガソリン等の原料から水素を主成分とする改質ガスを生成するもので、その供給側が燃料電池2の改質ガス入口側に供給管路4を介して接続される。空気用供給管路5において、その導入側にエアクリーナ6、モータ7を持つスーパチャージャ8およびインタクーラ9が装置され、また導出側は燃料電池2の空気入口側に接続される。その供給管路5の燃料電池2近傍に第1二方弁V1が装置される。燃料電池2の一对の接続端子は一对の導線10を介して車両駆動モータ11に接続され、またそれら導線10にモータ駆動用補助バッテリー12の一对の接続端子が一对の導線13を介して接続される。

【0011】

燃料電池2の改質ガス出口側および空気出口側はそれぞれ排出管路14、15を介して蒸発器用燃焼器16に接続され、また空気用排出管路15の燃焼器16近傍に第2二方弁V2が装置される。蒸発器17の一方の入口側にメタノールタンク18の一方の出口側が供給管路19を介して接続され、その供給管路19に

ポンプ 2 0 が装置される。また蒸発器 1 7 の他方の入口側には水タンク 2 1 の出口側が供給管路 2 2 を介して接続され、その供給管路 2 2 にポンプ 2 3 が装置される。蒸発器 1 7 の出口側はメタノールおよび水分よりなる混合蒸気用供給管路 2 4 を介して改質器 3 の導入側に接続される。またメタノールタンク 1 8 の他方の出口側は別の供給管路 2 5 を介して改質器始動用燃焼器 2 6 に接続され、その供給管路 2 5 にメタノールタンク 1 8 側より順次、ポンプ 2 7 および第 3 二方弁 V 3 が装置される。また供給管路 2 5 において、ポンプ 2 7 および第 3 二方弁 V 3 間がさらに別の供給管路 2 8 を介して蒸発器用燃焼器 1 6 の電気ヒータキャタライザ 2 9 に接続され、その供給管路 2 8 の電気ヒータキャタライザ 2 9 近傍に第 4 二方弁 V 4 が装置される。改質器始動用燃焼器 2 6 は、グロープラグ 3 0、電池 3 2 およびそれと燃焼器 2 6 間に存するスイッチ 3 3 を有する加熱回路 3 1 を備えている。

【 0 0 1 2 】

改質ガス用供給管路 4 に、その改質器 3 側より順次、第 5 二方弁 V 5、CO 除去器 3 4、第 1 三方弁 3 V 1、熱交換器 3 5、第 2 三方弁 3 V 2 および第 1 流量計 3 6 が装置される。空気用供給管路 5 において、燃料電池 2 近傍の第 1 二方弁 V 1 上流側から分岐した供給管路 3 7 がさらに三つに分岐して改質器始動用燃焼器 2 6、改質器 3 および CO 除去器 3 4 に接続され、その供給管路 3 7 の燃焼器 2 6 近傍、改質器 3 近傍および CO 除去器 3 4 近傍にそれぞれ第 6 ～ 第 8 二方弁 V 6 ～ V 8 が装置される。空気は、燃焼器 2 6 においては燃焼と温度制御のために用いられ、また改質器 3 においては温度制御のために用いられ、さらに CO 除去器 3 4 では改質ガス中に含まれる CO を CO_2 に酸化するために用いられる。CO 除去器 3 4 の出口側に存する第 1 三方弁 3 V 1 は第 1 バイパス管路 3 8 を介して燃料電池 2 の改質ガス用排出管路 1 4 に接続される。

【 0 0 1 3 】

また改質ガス用供給路 4 において、熱交換器 3 5 の下流側に存する第 2 三方弁 3 V 2 と、第 1 流量計 3 6 および燃料電池 2 の入口側間とが第 2 バイパス管路 3 9 によって接続されている。その第 2 バイパス管路 3 9 に、第 2 三方弁 3 V 2 側より順次、第 2 流量計 4 0、熱交換器 4 1、水分除去器 4 2、第 9 二方弁 V 9、

水素貯蔵器 4 3 の第 1 貯蔵部 4 4，第 1 0 二方弁 V 1 0，第 3 流量計 4 5，第 1 1 二方弁 V 1 1 および流量制御弁 4 6 が装置される。その流量制御弁 4 6 および第 1 1 二方弁 V 1 1 間には必要に応じて温度調節精度向上のため熱交換器 4 7 が装置される。

【 0 0 1 4 】

第 1 貯蔵部 4 4 に加熱装置 4 8 が付設される。その加熱装置 4 8 は改質ガス流通用管路 4 9 を有し，その管路 4 9 の入口側は，改質ガス用供給管路 4 において，改質器 3 および第 5 二方弁 V 5 間に接続され，その出口側は第 5 二方弁 V 5 および C O 除去器 3 4 間に接続される。管路 4 9 の入口側に第 1 2 二方弁 V 1 2 が装置される。

【 0 0 1 5 】

第 2 バイパス管路 3 8 の第 1 貯蔵部 4 4 下流側において，第 3 流量計 4 5 および第 1 1 二方弁 V 1 1 間に，水素用供給兼排出管路 5 0 を介して水素貯蔵器 4 3 の第 2 貯蔵部 5 1 が接続され，その供給兼排出管路 5 0 に第 2 貯蔵部 5 1 側より順次，第 1 3 二方弁 V 1 3 および第 4 流量計 5 2 が装置される。

【 0 0 1 6 】

第 2 貯蔵部 5 1 に，ヒータ 5 3，バッテリー 5 4 およびスイッチ 5 5 を有する加熱回路 5 6 と，ラジエータ，水ポンプ，水タンク等を備えた冷却部 5 7 を有する冷却回路 5 8 が付設される。

【 0 0 1 7 】

燃料電池 2，車両駆動モータ 1 1，グロープラグ 3 0 を有する加熱回路 3 1 のスイッチ 3 3，各ポンプ 2 0，2 3，2 7 ならびにヒータ 5 3 を有する加熱回路 5 6 のスイッチ 5 5 等は，始動スイッチ 5 9 を O N 状態にすることによって E C U 6 0 を介して作動制御され，一方，始動スイッチ 5 9 を O F F 状態にすることによって不作動となる。

【 0 0 1 8 】

水素貯蔵器 4 3 においては，改質器 3 により生成された水素を吸蔵し，且つ放出することが可能である。その第 1 貯蔵部 4 4 は，入口と出口を持つ，いわゆるスルー型タンクを有し，その入口は第 2 バイパス管路 3 9 の上流側に，また出口

は第2バイパス管路39の下流側にそれぞれ接続され、タンク内には第1水素貯蔵合金MH1が充填される。第2貯蔵部51は、入口兼出口を有する通常のタンクを有し、そのタンク内に第2水素貯蔵合金MH2が充填される。図2に示すように、第1水素貯蔵合金MH1は低圧吸蔵・高温放出型であって、80℃、0.15MPaで水素を吸蔵し、一方、130℃、0.8MPaで水素を放出する、といった特性を有する。このような水素貯蔵合金としては、 $\text{LaNi}_{3.96}\text{Co}_{0.6}\text{Al}_{0.44}$ 合金が用いられる。また第2水素貯蔵合金MH2は高圧吸蔵・低温放出型であって、60℃、0.5MPaで水素を吸蔵し、一方、30℃、0.15MPaで水素を放出するといった特性を有する。このような水素貯蔵合金としては、 $\text{MmNi}_{4.04}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.31}\text{Al}_{0.05}$ 合金（Mmはミッシュメタル）が用いられる。

【0019】

前記のように構成すると、第1貯蔵部44から第2貯蔵部51へ水素を移動する際に、第1水素貯蔵合金MH1の水素放出特性を利用して第1貯蔵部44から高温下で高い放出圧の水素を第2貯蔵部51に導入して、その水素を強制的に第2水素貯蔵合金MH2に迅速に、且つ十分に吸蔵させることができる。一方、第2貯蔵部51からの水素の放出は低い温度で行われる。

【0020】

II. 水素貯蔵合金再生装置

A. 劣化検知手段

第1貯蔵部44の第1水素貯蔵合金MH1に改質ガス中のCO、CO₂、O₂等の不純物が付着した場合、その不純物は、第1水素貯蔵合金MH1が水素放出毎に130℃に加熱されることによってその合金MH1から除去されるが、第2貯蔵部51の第2水素貯蔵合金MH2の水素放出時の温度は30℃であって、この低温下ではその合金MH2に付着した不純物を除去することは困難であり、したがって第2水素貯蔵合金MH2の劣化が生じる。

【0021】

このような水素貯蔵合金の劣化は、それに水素を吸蔵させる際に特有の流量変化として検知される。即ち、図3に示すように、第1貯蔵部44から第2貯蔵部

5 1 に高圧の水素を供給すると、初期には第 2 貯蔵部 5 1 が低圧であることから、そこへ水素が急激に流入するため流量にピークが生じ、次いでその流量は一旦低下し、その後再び上昇する、といったように変化する。第 2 水素貯蔵合金 MH 2 が劣化していないか、または劣化の程度が低い、つまり正常であれば、図 3、実線示のようにピークを過ぎた後の落込みの度合いが低いが、劣化の程度が高くなる、つまり再生が必要な程劣化すると、前記落込みの度合いが高くなる。そこで、落込み時の流量 a が、正常な場合の落込み時の流量 b よりも 20% 減少したとき、つまり、 $a = 0.8b$ となったときを劣化と判断する。これは第 2 貯蔵部 5 1 への水素供給量を測定する第 4 流量計 5 2 により検知することができ、したがって第 4 流量計 5 2 は、第 2 水素貯蔵合金 MH 2 が不純物の付着により劣化したことを検知する劣化検知手段として機能する。

【 0 0 2 2 】

B. 残量検知手段

第 2 水素貯蔵合金 MH 2 の再生処理は、それを加熱して、 120°C の温度下に 10 分間保持して水素を放出させることにより行われる。この場合、前記材質の第 2 水素貯蔵合金 MH 2 の再生処理には最低約 0.015 wt % の水素吸蔵量が必要である。一方、高圧ガス保安規則から、水素放出時において第 2 貯蔵部 5 1 の内圧は 1 MPa 以下に規制されている。これを満足するための放出水素量は、第 2 貯蔵部 5 1 内の空隙およびそれから第 1 3 二方弁 V 1 3 までの管路内の空隙の総計が 3 L (リットル) であるとする、 120°C において、0.037 wt % の水素吸蔵量が上限値となる。

【 0 0 2 3 】

ここで、第 2 水素貯蔵部 5 1 の満状態の水素吸蔵量を 0.8 wt % とすると、再生処理に必要な水素量は、 1.9% ($0.8 \times 0.015 \times 100$) $\sim 4.6\%$ ($0.8 \times 0.037 \times 100$) となる。

【 0 0 2 4 】

また第 2 水素貯蔵合金 MH 2 を 120°C に加熱しても全ての吸蔵水素を放出することはできず、満状態の水素吸蔵量の 5 % 程度は残留する。

【 0 0 2 5 】

これらを勘案すると、図4の第2水素貯蔵合金MH2の120℃におけるPCT曲線に示すように、その合金MH2の残存水素吸蔵量が、満状態の水素吸蔵量の9.6%(4.6%+5%)以下、つまり規定値以下になったとき、再生処理を行えば、第2貯蔵部51の内圧を1MPa以下に保ちつつ、その再生処理を十分に行うことができる。

【0026】

このような残存水素吸蔵量の測定は、第2貯蔵部51への水素供給量およびその第2貯蔵部51からの水素放出量を測定する第4流量計52によって行うことができ、したがって第4流量計52は、第2貯蔵部51の残存水素吸蔵量が第2水素貯蔵合金MH2の再生処理に必要な量に達したことを検知する残量検知手段として機能する。

【0027】

C. 加熱手段

この加熱手段としては、第2貯蔵部51に付設された加熱回路56が兼用される。

【0028】

D. 第3流量計52による劣化検知信号および残量検知信号はECU60に送られ、それら両検知信号に基づくECU60の制御下で加熱回路56のスイッチ55が開閉する。

【0029】

次に、図1および図5～図8を参照して各種モードについて説明する。

【0030】

A. 始動モード

このモード開始前において、水素貯蔵器43の第2貯蔵部51における水素吸蔵量は満状態にある。第1～第13二方弁V1～V13および流量制御弁46は「閉」状態であり、また第1三方弁3V1は改質ガスを蒸発器用燃焼器16に供給し得るように、つまり燃焼器16側に切換えられており、一方、第2三方弁3V2は、改質ガスを第1貯蔵部44に供給し得るように、つまり第1貯蔵部44側にそれぞれ切換えられている。

【0031】

図1, 図3において, 始動スイッチ59をON状態にすると, スーパチャージャ8が作動し, 空気が, エアクリーナ6, スーパチャージャ8およびインタクーラ9を経て, 第1二方弁V1が「開」で, 燃料電池2に供給され, また第6～第8二方弁V6～V8が「開」で, 改質器3の燃焼器26, 改質器3およびCO除去器34にそれぞれ供給される。燃料電池2から排出された空気は, 第2二方弁V2が「開」で, 蒸発器用燃焼器16に導入される。

【0032】

蒸発器用燃焼器16の電気ヒータキャタライザ29が通電され, それが昇温すると, ポンプ27が作動すると共に第4二方弁V4が「開」で, メタノールが電気ヒータキャタライザ29に噴射され, そのメタノールを燃焼器16で燃焼させて蒸発器17の加熱が行われる。

【0033】

第2貯蔵部51の加熱回路56のスイッチ55が閉じて, その第2貯蔵部51がヒータ53により加熱される。この場合, 第2貯蔵部51, したがって第2水素貯蔵合金MH2を, 水素放出温度である30℃程度まで短時間で昇温することができる。そして, 第2貯蔵部51の入口兼出口部分の圧力を検知して, その圧力が0.15MPa程度に達すると, 第13, 第11二方弁V13, V11および流量制御弁46が「開」で, 第2貯蔵部51の吸蔵水素が放出されて燃料電池2に供給され, それが運転を開始する。第2貯蔵部51からの水素供給量は第3流量計52により検知される。燃料電池2における余剰水素は蒸発器用燃焼器16に導入され, そこで燃焼されて蒸発器17の加熱に利用される。

【0034】

改質器始動用燃焼器26において, グロープラグ30を有する加熱回路31のスイッチ33が閉じてそのグロープラグ30が通電される。第3二方弁V3が「開」で, メタノールが燃焼器26に噴射され, そのメタノールの燃焼により改質器3が加熱される。改質器3の供給口部分のガス温度を検知して, それが所定値に達したときを改質器3の加熱完了としてスイッチ33が開き, グロープラグ30への通電が停止される。

【 0 0 3 5 】

蒸発器 1 7 にメタノールおよび水が噴射されてメタノールおよび水分よりなる混合蒸気が生成され、その混合蒸気が改質器 3 に供給されて改質が行われる。

【 0 0 3 6 】

改質ガスは、かなりのCOを含んでおり、第5二方弁V5が「開」で、CO除去器34に導入され、次いで、第1三方弁3V1が燃焼器16側へ切換えられているので、第1バイパス管路38を経て燃焼器16に導入され、そこで水素等の可燃成分が燃焼される。

【 0 0 3 7 】

改質ガスのCO濃度を検知するか、または改質ガス温度と時間との関係からCO濃度を調べ、そのCO濃度が所定値以下になったとき、第1、第2三方弁3V1、3V2が燃料電池2側へ切換えられ、改質ガスが燃料電池2に供給される。

【 0 0 3 8 】

暖機中の改質器3からの改質ガス量は燃料電池2を運転するのに十分ではないが、その不足分は第2貯蔵部51の放出水素によって補われ、これにより燃料電池2の出力の安定化が図られる。改質ガス量の増加に伴い水素供給量が漸次、減少制御される。

【 0 0 3 9 】

改質器3の供給口部における改質ガスの温度および圧力がそれぞれ200℃、0.16MPa程度に達したとき、その改質器3が定常モードに達した、と判断され、加熱回路56のスイッチ55が開き、また第2貯蔵部51側の第13、第11二方弁V13、V11および流量制御弁46が閉じられ、以後、改質器3による自立運転モードに移行する。

【 0 0 4 0 】

改質ガスが、50℃の冷却水を流通させた熱交換器35を経たときには、その温度は80℃程度に、また圧力は0.15MPa程度にそれぞれ降下しており、このような温度および圧力を有する改質ガスが燃料電池2において燃料として用いられている。

【 0 0 4 1 】

B. 定常走行中における水素吸蔵モード

図 1, 図 6 に示すように, 水素吸蔵モードの開始に伴い第 2 三方弁 3 V 2 が第 1 貯蔵部 4 4 側に切換えられる。

【 0 0 4 2 】

第 2 三方弁 3 V 2 における改質ガスの温度は 8 0℃程度, 圧力は 0. 1 5 MP a 程度であるが, その改質ガスは, 5 0℃の冷却水を流通させた熱交換器 4 1 により温度を 6 0℃程度に下げられ, 次いで水分除去器 4 2 により水分を除去される。

【 0 0 4 3 】

第 9 二方弁 V 9 が「開」で, 6 0℃, 0. 1 5 MP a 程度の改質ガスが第 1 貯蔵部 4 4 に導入されて, その水素が第 1 水素貯蔵合金 M H 1 に吸蔵される。この吸蔵によりその合金 M H 1 は 8 0℃程度に昇温し, この温度は 6 0℃程度の改質ガスの冷却作用によって保持される。

【 0 0 4 4 】

第 1 貯蔵部 4 4 を通過した改質ガスは, 第 1 0, 第 1 1 二方弁 V 1 0, V 1 1 および流量制御弁 4 6 が「開」で, 燃料電池 2 に供給され, その運転が継続される。

【 0 0 4 5 】

第 1 貯蔵部 4 4 の入, 出口側に在る第 2, 第 3 流量計 4 0, 4 5 の積算流量の差により第 1 貯蔵部 4 4 の水素吸蔵量が検知される。第 1 貯蔵部 4 4 の水素吸蔵量が満状態に達していない場合は前記吸蔵過程が継続される。

【 0 0 4 6 】

第 1 貯蔵部 4 4 の水素吸蔵量が満状態に達すると, 水素移動・第 2 水素貯蔵合金劣化検知モードへ移る。

【 0 0 4 7 】

C. 定常走行中における水素移動・第 2 水素貯蔵合金劣化検知モード

図 1, 7 に示すように, 第 2 三方弁 3 V 2 が燃料電池 2 側へ切換えられる。

【 0 0 4 8 】

第 9, 第 1 0, 第 1 1 二方弁 V 9, V 1 0, V 1 1 が「閉」, また第 1 2 二方

弁V12が「開」で、且つ第5二方弁V5が「閉」で、200℃程度の高温改質ガスが加熱装置48を流通した後、CO除去器34、熱交換器35等を経て燃料電池2に供給され、その運転が継続される。

【0049】

このように第1貯蔵部44の第1水素貯蔵合金MH1が改質器3の排出熱によって加熱され、その温度が130℃程度に、また圧力が0.8MPa程度に上昇すると、第10、第13二方弁V10、V13が「開」で、吸蔵水素が放出される。

【0050】

第2貯蔵部51の第2水素貯蔵合金MH2は加熱回路56により60℃程度に加熱され、第1貯蔵部44からの放出水素は60℃、0.5MPa程度で第2水素貯蔵合金MH2に吸蔵される。この吸蔵による合金MH2の温度上昇は冷却回路58により抑制されて、その温度は60℃程度に保持される。

【0051】

第4流量計52により第2貯蔵部51へ流入する水素の流量が測定され、図3の基準に基づいて第2水素貯蔵合金MH2が劣化しているか否かが検知される。劣化している場合には、第4流量計52からの検知信号に基づくECU60の制御下で、次の始動モード後、再生処理が行われる旨のフラグが立てられる。始動モード後に再生処理を行う理由は、始動のために第2水素貯蔵合金MH2の吸蔵水素が放出されて、その残存水素吸蔵量が前記規定値近くまで減少しているからである。

【0052】

前記検知後において、第1貯蔵部44の出口側に在る第3流量計45により、第1貯蔵部44の水素放出量が満状態の量の7割を超えたことが検知されたとき、第5二方弁V5が「開」で、且つ第12二方弁V12が「閉」で、第1貯蔵部44の加熱が停止される。第1貯蔵部44からは、その余熱を利用した第1水素貯蔵合金MH1の吸熱反応で水素の放出が続行される。これにより第1貯蔵部44の温度を下げて、次の水素吸蔵モードを再開する際のタイムラグを減少させることができる。

【0053】

第1貯蔵部44の出口側に在る第3流量計45の積算流量が、その貯蔵部44の満状態の量に達したとき、第13二方弁V13が「閉」で、第2貯蔵部51への水素移動が停止される。この時点で、第2貯蔵部51における水素吸蔵量は満状態とされる。

【0054】

D. 第2水素貯蔵合金の再生モード

図1, 8に示すように、改質器3による自立運転モード開始後、第2水素貯蔵合金MH2の劣化フラグが立っているか、否かが判別され、それが立っていない場合は再生モード終了へ移行する。

【0055】

一方、劣化フラグが立っているときは、第13, 第11二方弁V13, V11および流量制御弁46が「開」で、未だ熱を保有する第2貯蔵部51から水素が燃料電池2に放出される。

【0056】

第4流量計52によって、第2水素貯蔵合金MH2の残存水素吸蔵量が前記規定値以下か否かが検知され、規定値を超えている場合は前記水素放出が継続され、一方、規定値以下になると、第4流量計52からの検知信号に基づくECU60の制御下で、第13二方弁V13が「閉」で、且つ加熱回路56のスイッチ55が閉じられてヒータ53によって第2貯蔵部51の第2水素貯蔵合金MH2が加熱され、120℃の温度下に10分間保持される。この間に再生処理が行われる。

【0057】

加熱回路56のスイッチ55が開かれて第2水素貯蔵合金MH2の加熱が停止され、再生モードが停止に至る。

【0058】

この再生モード終了時において、第2貯蔵部51内に存在する気体水素は第2水素貯蔵合金MH2の冷却に伴いそれに吸蔵され、また発生したメタン等は次の始動時に燃料電池2を通過して燃焼器16に導入され、熱エネルギーとして回収さ

れる。

【 0 0 5 9 】

〔実施例 2〕

図 9 に示す燃料電池運転システム 1 は実施例 1 同様に電気自動車に搭載されるものであるが、実施例 1 と異なる点は、再生処理により生じた水素を貯留するようにしたことにある。なお、図 9 には説明上必要な構成部分のみが簡略に示されている。

【 0 0 6 0 】

水素貯蔵器 6 1 は再生処理の対象となるもので、その入口側が供給管路 6 2 を介して改質器 3 の供給側に接続され、また水素貯蔵器 6 1 の出口側が供給管路 6 3 を介して燃料電池 2 の水素入口側に接続される。改質器 3 側の供給管路 6 2 にその改質器 3 側より順次、劣化検知手段としての第 1 流量計 6 4 および第 1 二方弁 V 1 が装置される。燃料電池 2 側の供給管路 6 3 には、水素貯蔵器 6 1 側より順次、第 2 二方弁 V 2、残量検知手段としての第 2 流量計 6 5 および第 3 二方弁 V 3 が装置される。予備水素貯蔵器 6 6 は再生処理により生じた水素を貯留するもので、その入、出口側が、第 4 二方弁 V 4 を有する導入兼排出管路 6 7 を介し第 2 流量計 6 5 および第 3 二方弁 V 3 間において供給管路 6 3 に接続される。

【 0 0 6 1 】

水素貯蔵器 6 1 および予備水素貯蔵器 6 6 に、バッテリー、スイッチ等を有する加熱部 6 8 とヒータ 6 9 とを備えた加熱回路 7 0、7 1 が付設され、また水ポンプ、水タンク、ラジエータ等を有する冷却部 7 2 と冷却水路 7 3 とを備えた冷却回路 7 4、7 5 が付設される。両冷却回路 7 4、7 5 において冷却部 7 2 およびそれへの戻り用水路 7 6 が共用されている。

【 0 0 6 2 】

水素貯蔵器 6 1 には、図 1 0 に示す第 3 水素貯蔵合金 MH 3、即ち、 $MmNi_{4.02}Co_{0.4}Mn_{0.28}Al_{0.3}$ (Mm: ミッシュメタル) 合金が充填され、また予備水素貯蔵器 6 6 には図 1 0 に示す第 4 水素貯蔵合金 MH 4、即ち、 $MmNi_{4.12}Co_{0.6}Mn_{0.23}Al_{0.05}$ (Mm: ミッシュメタル) 合金が充填される。

【 0 0 6 3 】

第3水素貯蔵合金MH3は、再生処理において、前記同様に120℃の温度下に10分間保持される。この120℃における第3水素貯蔵合金MH3のPCT曲線は図11に示す通りである。一方、再生処理により放出された水素は第4水素貯蔵合金MH4において、40℃、1MPaにて吸蔵される。この40℃における第4水素貯蔵合金MH4のPCT曲線は図12の通りである。

【0064】

したがって、再生処理時の第3水素貯蔵合金MH3の残存水素量の規定値は、第4水素貯蔵合金MH4の40℃、1MPaにおける最大水素吸蔵量を超えない値に設定される。

【0065】

この実施例では、水素貯蔵器61に、最大水素吸蔵量が1.2wt%の第3水素貯蔵合金MH3の粉末を10kg充填し、一方、予備水素貯蔵器66には、40℃における最大水素吸蔵量が1.2wt%の第4水素貯蔵合金MH4の粉末を2kg充填した。両粉末の平均粒径はそれぞれ15μmであった。この場合、第3水素貯蔵合金MH3を再生できる前記規定値は、0.24wt%以下となる。これは、第3水素貯蔵合金MH3の最大水素吸蔵量の16.7%に相当する。

【0066】

次に、図9および図13、図14を参照して二種のモードについて説明する。

【0067】

A. 始動・走行モード

図9、図13において、始動スイッチをON状態にする等の始動準備が行われる。

【0068】

予備水素貯蔵器66が空であるか、否かが判別される。予備水素貯蔵器66は、再生処理時、水素貯蔵器61からの放出水素を吸蔵すべく、走行中は空状態に保持される。空でない場合は、第1、第2二方弁V1、V2が「閉」で、第3、第4二方弁V3、V4が「開」において、加熱回路71により予備水素貯蔵器66の第4水素貯蔵合金MH4が加熱されて水素が放出され、その水素は燃料電池2に供給されて燃料として用いられ、これにより燃料電池2が運転を開始する。

【 0 0 6 9 】

一方、予備水素貯蔵器 6 6 が空である場合は、第 2、第 3 二方弁 V 2、V 3 が「開」で、第 4 二方弁 V 4 が「閉」において、加熱回路 7 0 により水素貯蔵器 6 1 が加熱されて水素が燃料電池 2 に供給され、これにより燃料電池 2 が運転を開始する。

【 0 0 7 0 】

燃料電池 2 の運転が定常状態になれば走行が開始される。水素貯蔵器 6 1 からの放出水素量は第 2 流量計 6 5 により測定される。

【 0 0 7 1 】

B. 再充填・第 3 水素貯蔵合金再生モード

図 9、図 1 4 において、第 1 二方弁 V 1 が「開」、第 2～第 4 二方弁 V 2～V 4 が「閉」において改質器 3 から水素貯蔵器 6 1 への水素充填準備が行われる。

【 0 0 7 2 】

第 3 水素貯蔵合金 M H 3 の劣化フラグが立っているか、否かが判別される。劣化フラグが立っていない場合は水素貯蔵器 6 1 への水素の充填が開始される。

【 0 0 7 3 】

一方、劣化フラグが立っている場合には、第 2 流量計 6 5 によって水素貯蔵器 6 1 の残存水素吸蔵量が前記規定値以下か、否かが検知され、規定値を超えている場合は、その水素貯蔵器 6 1 への水素の充填が開始され、第 3 水素貯蔵合金 M H 3 の再生処理は次回にまわされる。

【 0 0 7 4 】

水素貯蔵器 6 1 の残存水素吸蔵量が規定値以下である場合は、第 1、第 3、第 4 二方弁 V 1、V 3、V 4 が「閉」で、第 2 二方弁 V 2 が「開」において、予備水素貯蔵器 6 6 の第 4 水素貯蔵合金 M H 4 を冷却回路 7 5 により 4 0℃に冷却し、次いで第 4 二方弁 V 4 を「開」にする。

【 0 0 7 5 】

水素貯蔵器 6 1 の第 3 水素貯蔵合金 M H 3 が加熱回路 7 0 によって加熱され、1 2 0℃の温度下に 1 0 分間保持され、この間に再生処理が行われると共に予備水素貯蔵器 6 6 の第 4 水素貯蔵合金 M H 4 による放出水素の吸蔵が行われる。

【 0 0 7 6 】

加熱回路 7 0 による第 3 水素貯蔵合金 M H 3 の加熱が停止され、また冷却回路 7 5 による第 4 水素貯蔵合金 M H 4 の冷却が停止されて、再生モードが停止に至る。

【 0 0 7 7 】

第 1 ～第 4 二方弁 V 1 ～V 4 が「閉」において、水素貯蔵器 6 1 の第 3 水素貯蔵合金 M H 3 が冷却回路 7 4 によって 2 0 ℃に冷却され、次いで第 1 二方弁 V 1 が「開」で水素の充填が行われる。

【 0 0 7 8 】

第 1 流量計 6 4 により水素貯蔵器 6 1 へ流入する水素の流量が測定され、図 3 の基準に基づいて第 3 水素貯蔵合金 M H 3 が劣化しているか否かが検知される。劣化している場合には、第 1 流量計 6 4 からの検知信号に基づいて、次の水素再充填時に再生処理が行われる旨のフラグが立てられる。

【 0 0 7 9 】

水素貯蔵器 6 1 の内圧（または水素流入量）が所定値に到達した後第 1 二方弁 V 1 を閉じて充填を終了する。

【 0 0 8 0 】

図 1 5 は例 1 ～例 3 に関する、2 0 p p m C O 混入下での水素吸蔵・放出繰返し数と水素吸蔵量との関係を示す。

【 0 0 8 1 】

例 1 は、第 3 水素貯蔵合金 M H 3 に関するもので、2 0 ℃で水素吸蔵、6 0 ℃で水素放出を 1 回とし、これを 3 回行った後前記同様に 1 2 0 ℃、1 0 分間の再生処理を行った場合に該当する。

【 0 0 8 2 】

例 2 は第 3 水素貯蔵合金 M H 3 に関するものであり、水素吸蔵温度および水素放出温度は例 1 と同じであるが、再生処理を行わなかった場合に該当する。

【 0 0 8 3 】

例 3 は第 3 水素貯蔵合金 M H 3 に 2 . 0 w t % の P d メッキを設けた合金に関するものであり、水素吸蔵温度および水素放出温度は例 1 と同じであるが、再生

処理を行わなかった場合に該当する。

【 0 0 8 4 】

図 1 5 から、例 1 と例 2 を比較すると再生処理を行うことによる延命効果が明らかである。また例 3 は例 2 に比べ水素吸蔵特性が優れているが、再生処理を行う例 1 に比べると、経時的に耐久性が低下することが明らかである。

【 0 0 8 5 】

【発明の効果】

本発明によれば、前記のように構成することによって、水素貯蔵合金の延命を図ることが可能で、且つ安価な、燃料電池運転システムにおける水素貯蔵合金再生装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

水素貯蔵合金再生装置を備えた燃料電池運転システムの一例の説明図である。

【図 2】

第 1 および第 2 水素貯蔵合金の水素吸放出特性図である。

【図 3】

経過時間と第 4 流量計の水素流量との関係を示すグラフである。

【図 4】

第 2 水素貯蔵合金の 1 2 0 ℃における P C T 曲線図である。

【図 5】

始動モードのフローチャートである。

【図 6】

水素吸蔵モードのフローチャートである。

【図 7】

水素移動・第 2 水素貯蔵合金の劣化検知モードのフローチャートである。

【図 8】

第 2 水素貯蔵合金の再生モードのフローチャートである。

【図 9】

水素貯蔵合金再生装置を備えた燃料電池運転システム他例の説明図である。

【図 1 0】

第 3 および第 4 水素貯蔵合金の水素吸放出特性図である。

【図 1 1】

第 3 水素貯蔵合金の 1 2 0 ℃における P C T 曲線図である。

【図 1 2】

第 4 水素貯蔵合金の 4 0 ℃における P C T 曲線図である。

【図 1 3】

始動・走行モードのフローチャートである。

【図 1 4】

再充填・第 3 水素貯蔵合金再生モードのフローチャートである。

【図 1 5】

水素吸蔵・放出繰返し数と水素吸蔵量との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

2 ……燃料電池

3 ……改質器

5 1 ……水素貯蔵器 4 3 の第 2 貯蔵部

5 2 ……第 4 流量計（劣化検知手段，残量検知手段）

5 6 ……加熱回路（加熱手段）

6 1 ……水素貯蔵器

6 4 ……第 1 流量計（劣化検知手段）

6 5 ……第 2 流量計（残量検知手段）

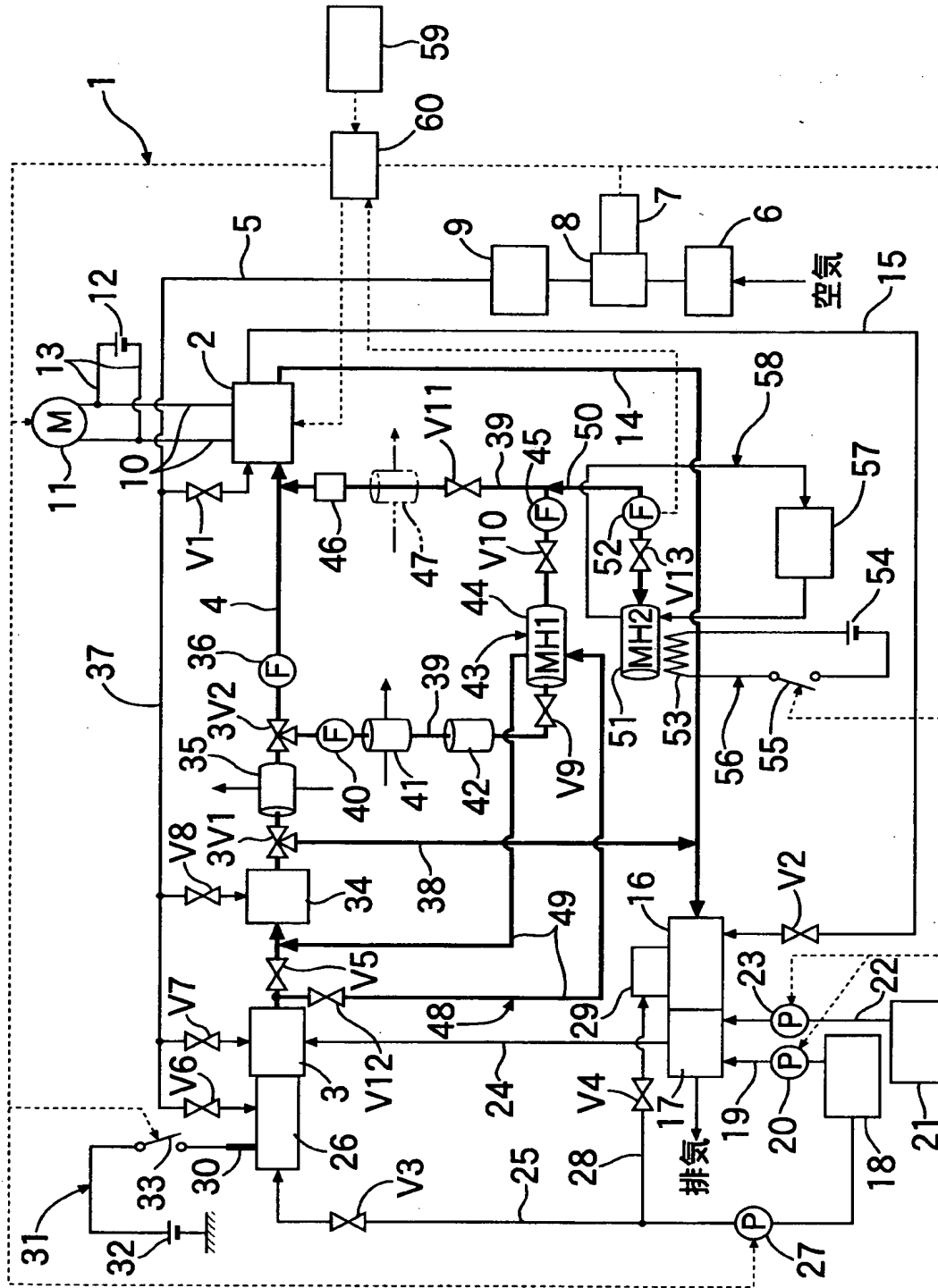
7 0 ……加熱回路（加熱手段）

MH 2 ……第 2 水素貯蔵合金

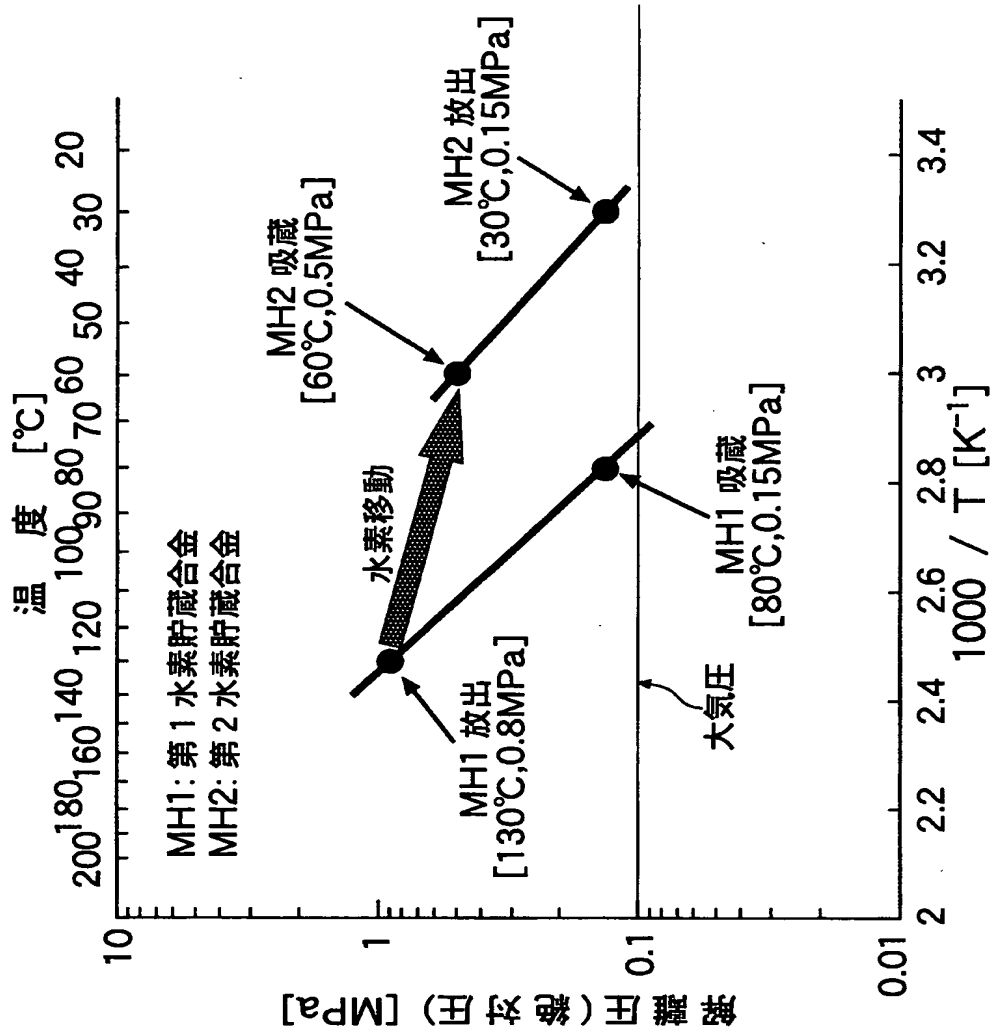
MH 3 ……第 3 水素貯蔵合金

【書類名】 図面

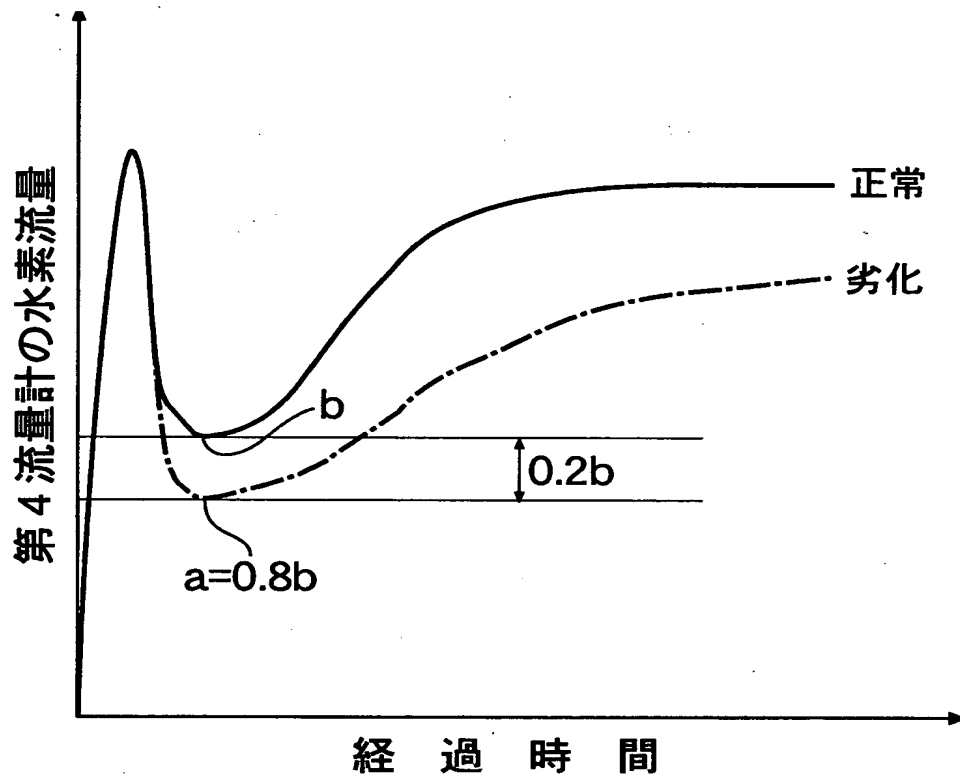
【図 1】



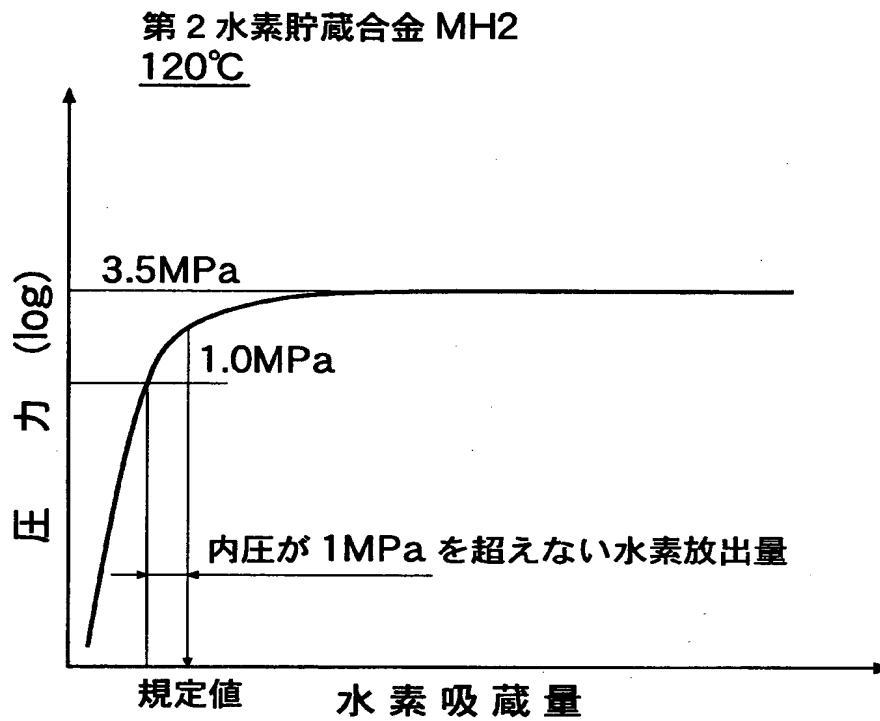
【図 2】



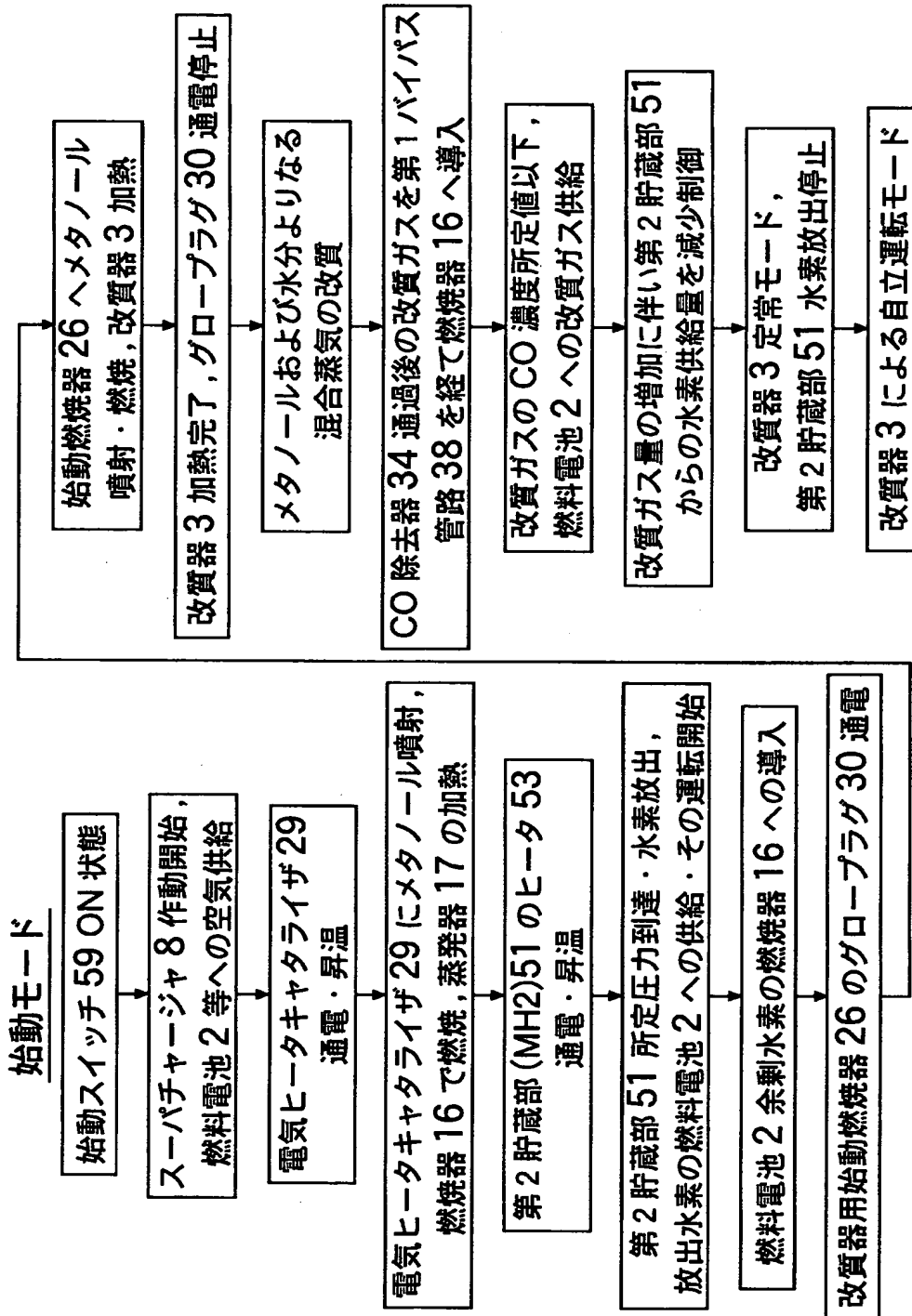
【図 3】



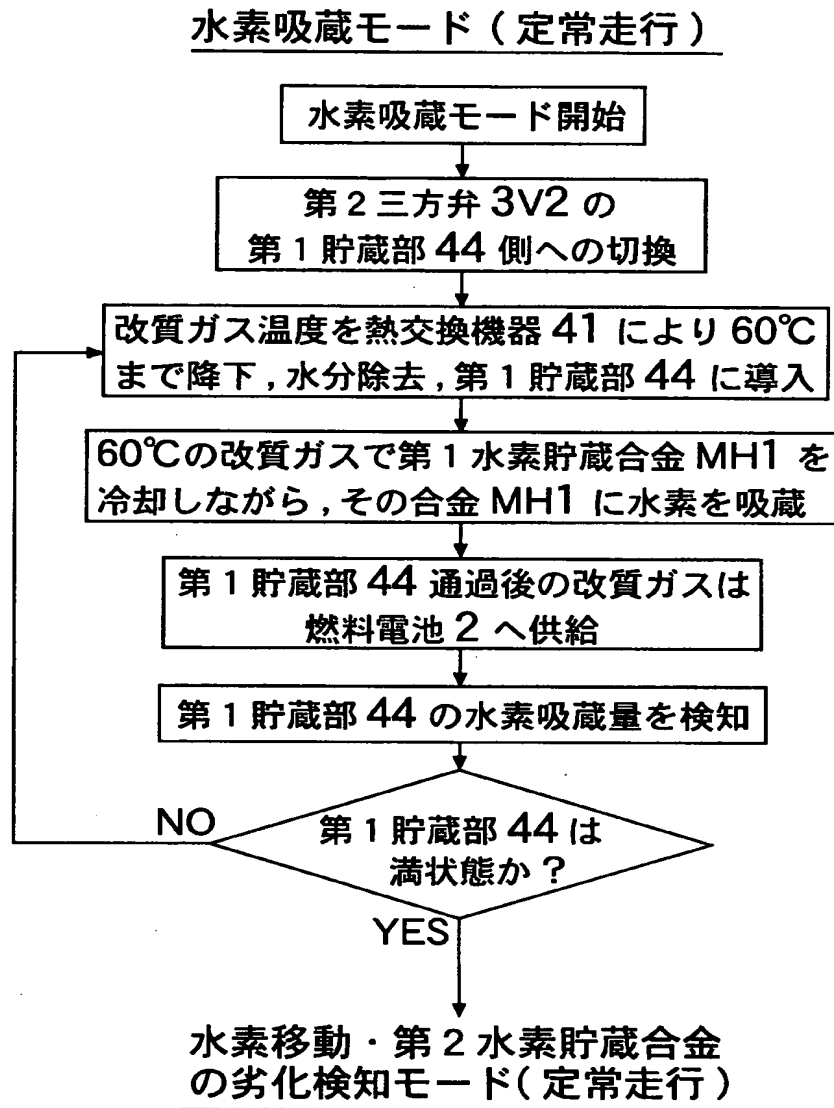
【図 4】



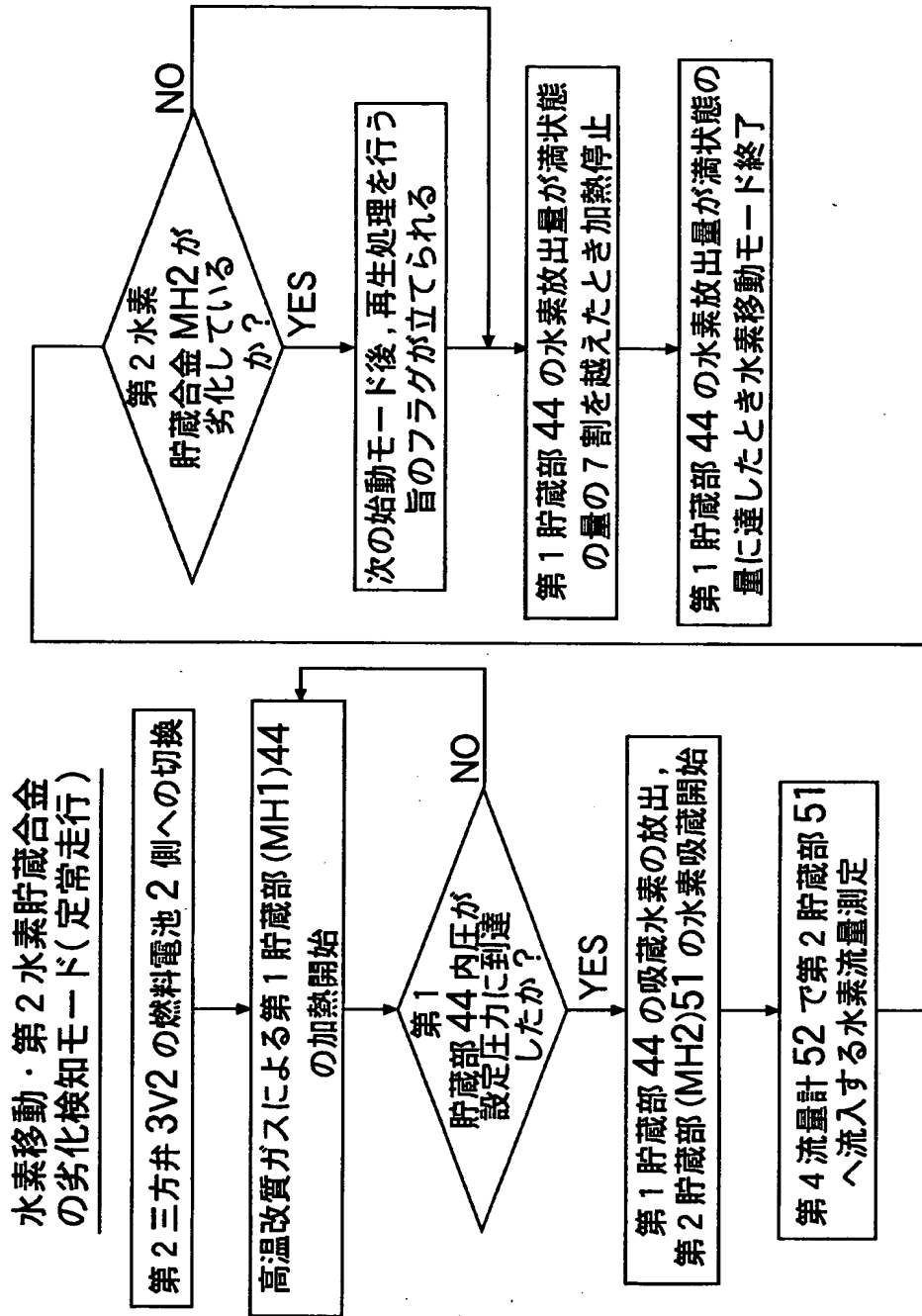
【図 5】



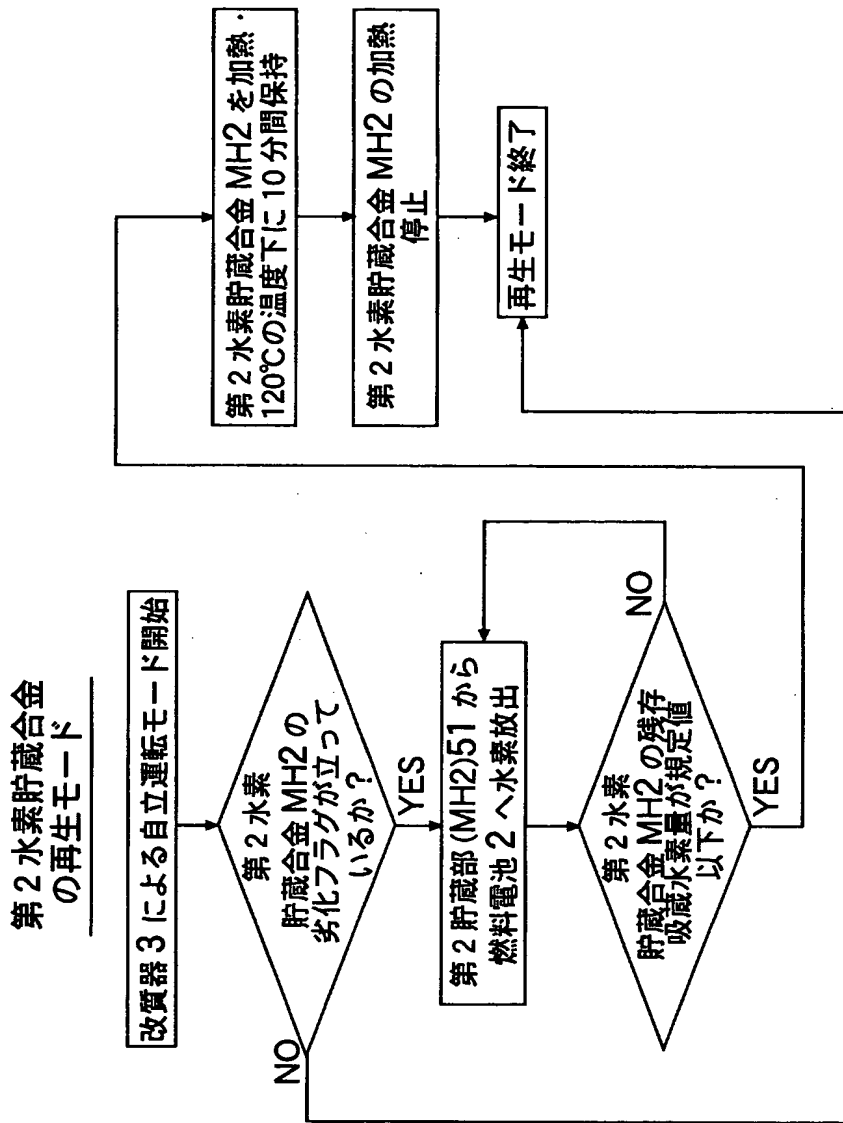
【図 6】



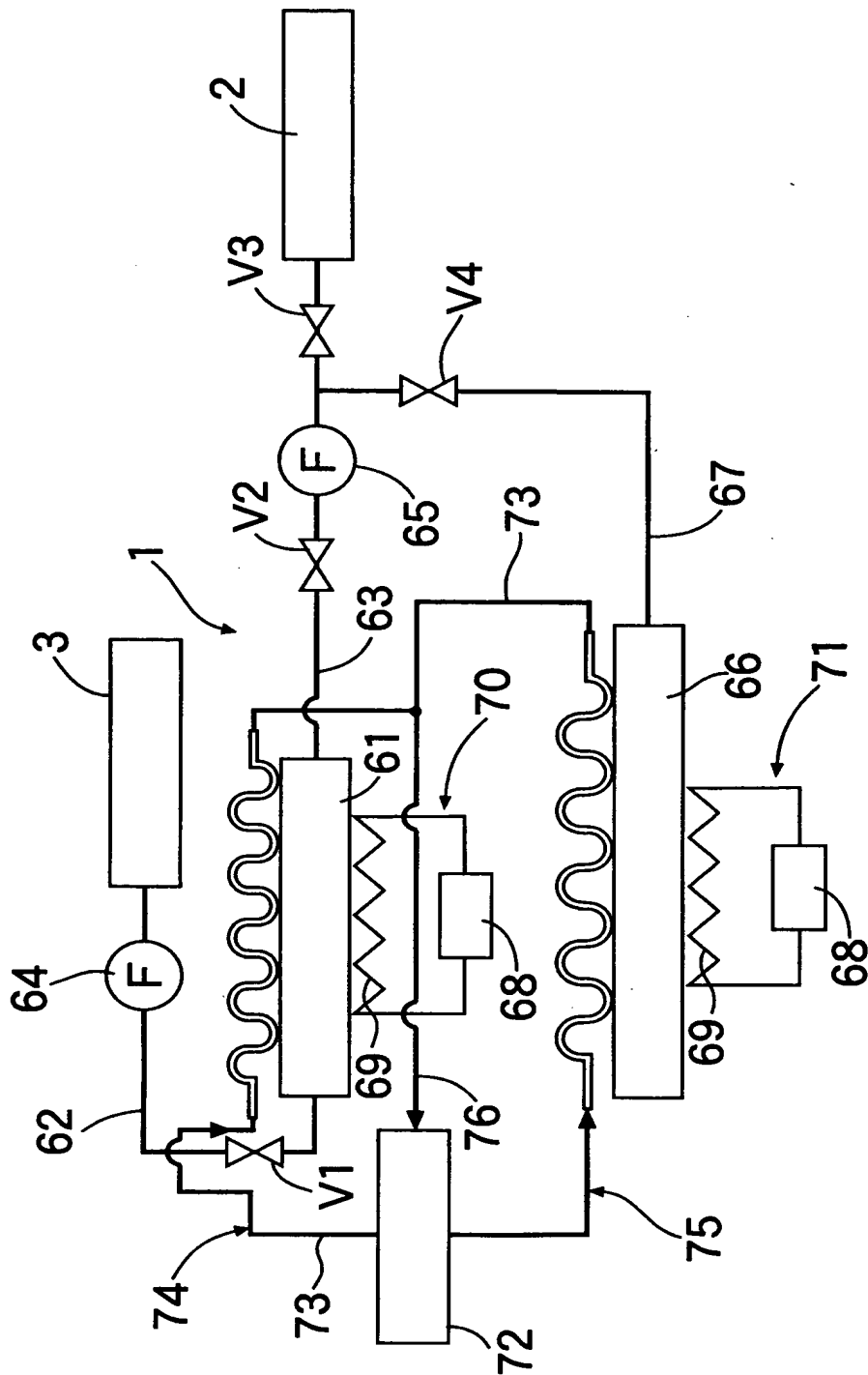
【図 7】



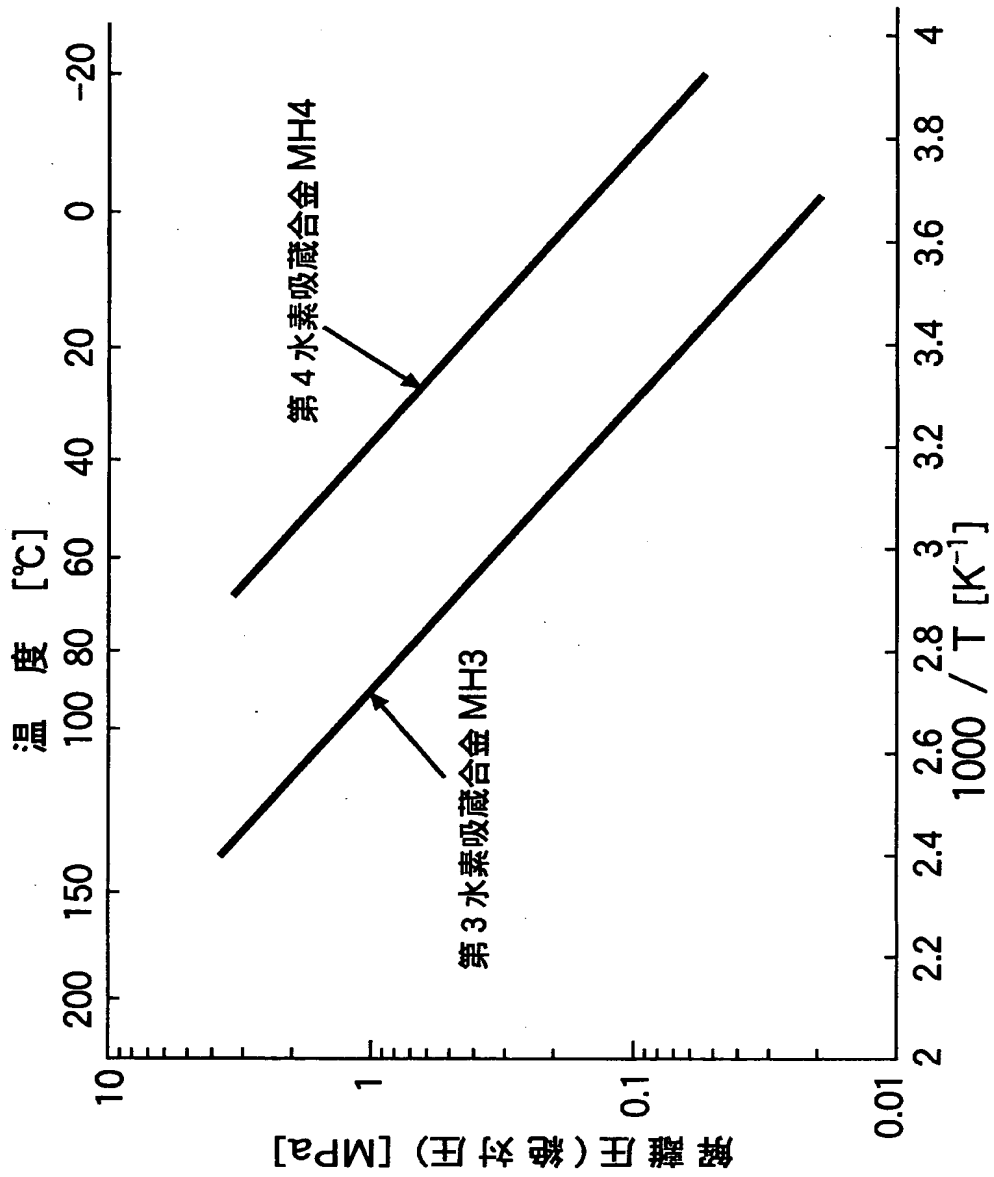
【図 8】



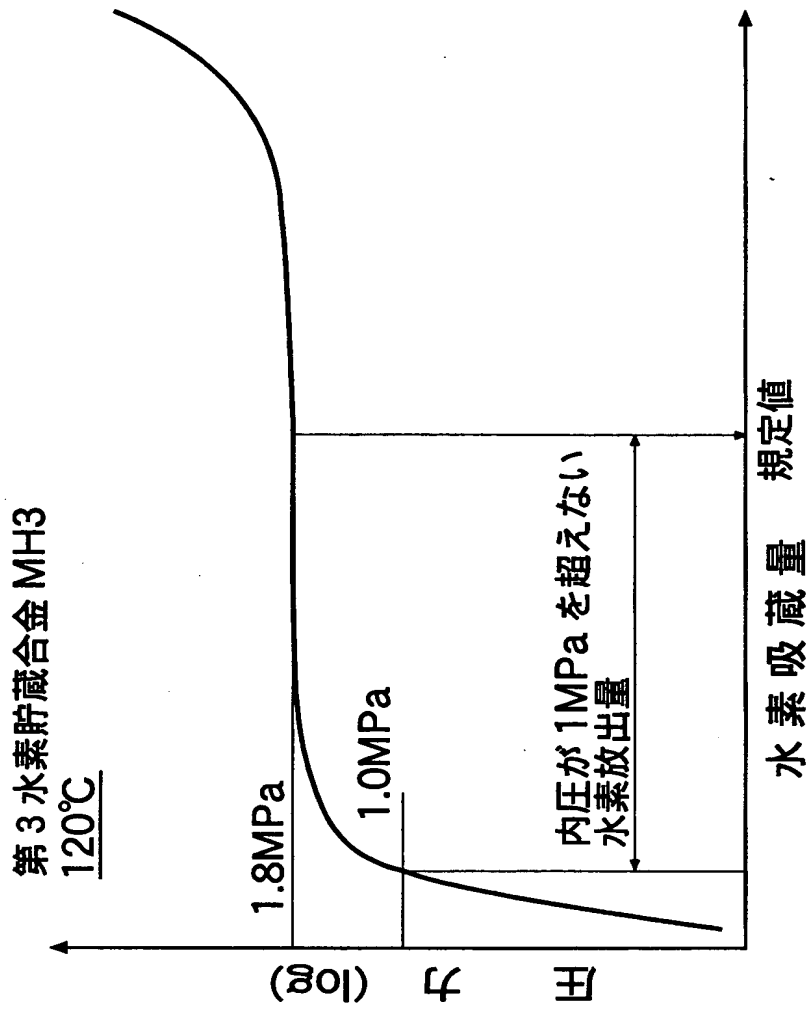
【图9】



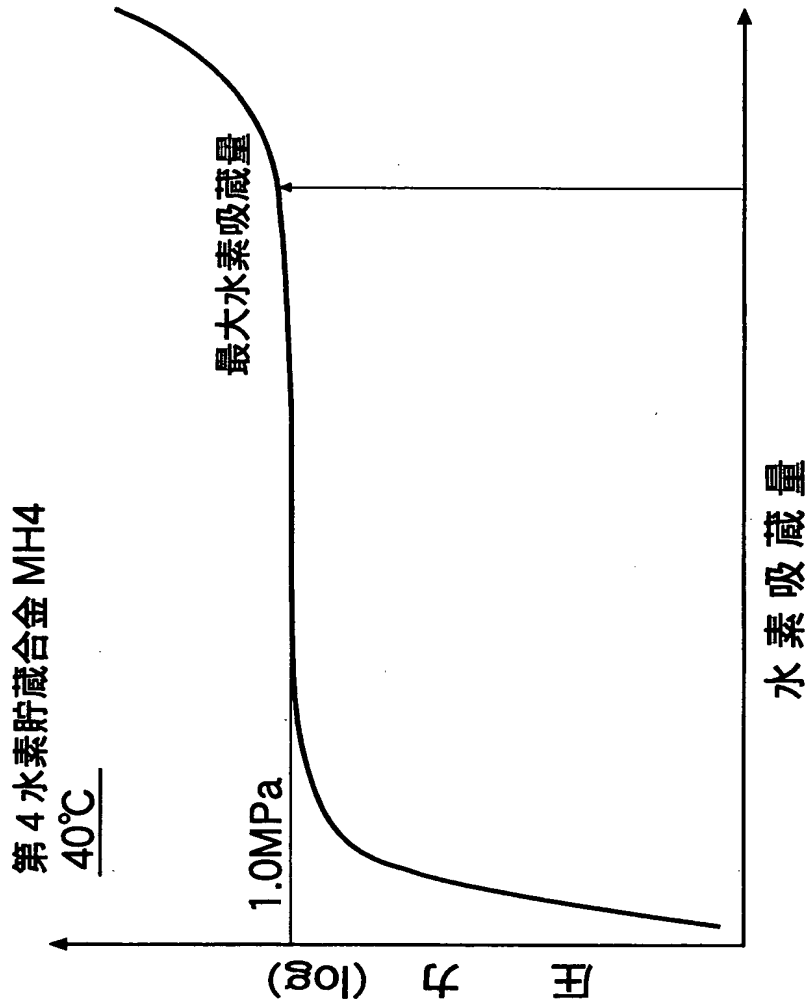
【図 10】



【図 1 1】

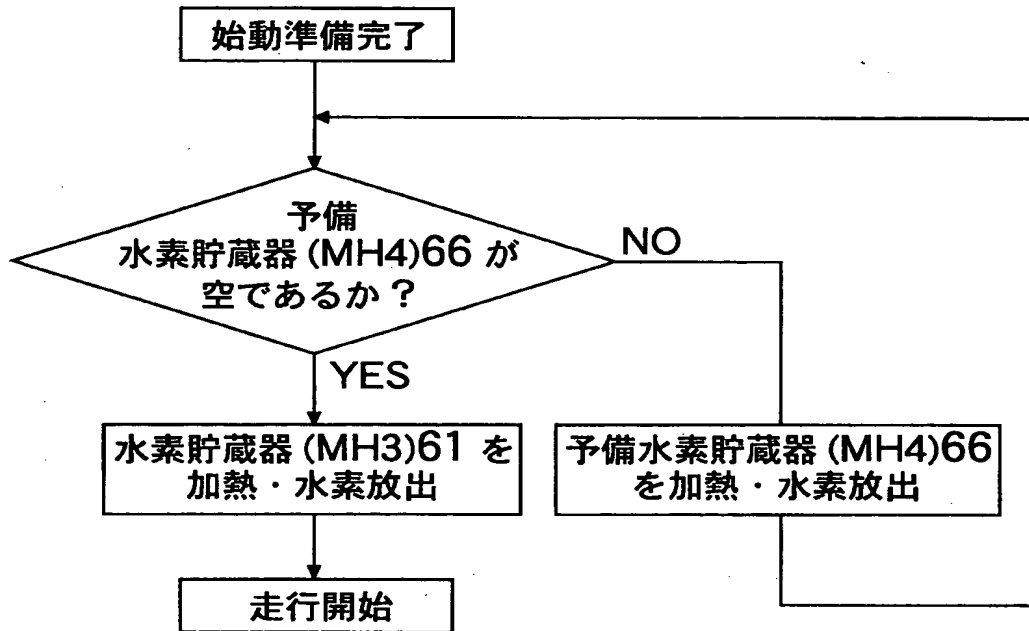


【図 1 2】

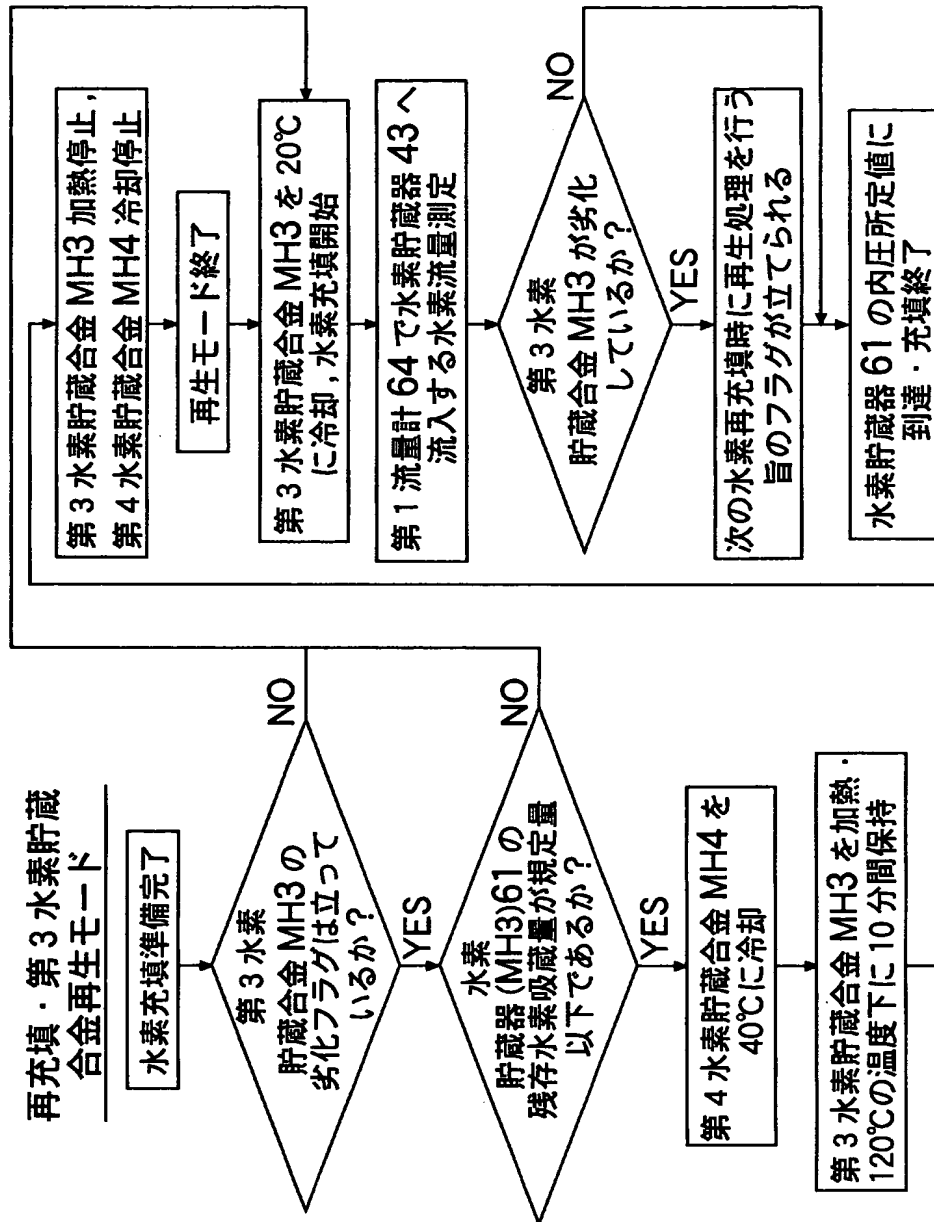


【図 1 3】

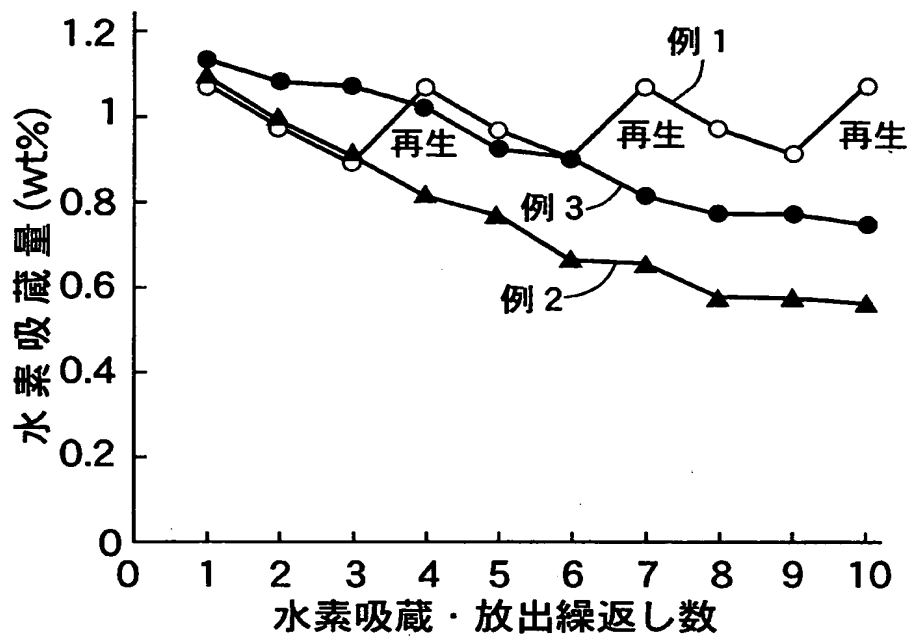
始動・走行モード



【図 14】



【図 1 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水素貯蔵合金を再生してその延命を図る。

【解決手段】 アルコール、ガソリン等の原料から水素を生成する改質器 3 と、その改質器 3 により生成された水素を吸蔵し、且つ放出することが可能な水素貯蔵合金 MH 2 を備えた水素貯蔵器 5 1 と、その水素貯蔵器 5 1 から放出された水素を供給される燃料電池 2 とを備えた燃料電池運転システムにおいて、水素貯蔵合金再生装置は、水素貯蔵合金 MH 2 が不純物の付着により劣化したことを検知する劣化検知手段 5 2 と、水素貯蔵器 5 1 の残存水素吸蔵量が水素貯蔵合金の再生処理に必要な量に達したことを検知する残量検知手段 5 2 と、劣化検知手段 5 2 および残量検知手段 5 2 の両検知信号に基づいて、放出水素により前記不純物を除去すべく、前記水素貯蔵合金 MH 3 を加熱する加熱手段 5 6 とを有する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 0 7 7 2 9 0
受付番号	5 0 0 0 0 3 2 9 4 5 0
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 2 年 3 月 2 1 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 3月17日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005326]

1. 変更年月日	1990年 9月 6日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区南青山二丁目1番1号
氏 名	本田技研工業株式会社